Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

I.

Ueber Condensationsreactionen des Aldehydcollidins mit substituierten aromatischen Aldehyden.

II.

Ein Beitrag zur Kenntniss des Phenyl-α-Picolylalkins.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Mittwoch, den 31. Juli 1901, 11 Uhr Vormittags

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Herman Bach

Opponenten:

Herr **Reinhard Sorge,** cand. chem.
Herr **Berthold Wuth,** cand. chem.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1901

Meiner lieben Mutter

in

Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit wurde im Winter- und Sommer-Semester 1900/1901 im chemischen Laboratorium der kgl. Universität Breslau ausgeführt.

Dem Direktor dieses Institutes und meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

spreche ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die jederzeit erfolgreiche Unterstützung und Fürsorge die er mir bei der Ausführung derselben angedeihen liess, meinen aufrichtigsten Dank aus.

Auch Herrn Privatdocenten

Dr. M. Scholtz

fühle ich mich für so manchen werthvollen Rat zum Danke verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0125

Als eine der hervorragendsten Eigenschaften der aromatischen Verbindungen und zugleich als diejenige, welche im ausdrücklichsten Gegensatze zu denen der aliphatischen Reihe steht, ist sowohl die Leichtigkeit, mit welcher gewisse Gruppen in den Benzolring eintreten einerseits, wie die Stellung von mehreren Substituenten gegeneinander und der Einfluss dieser Stellung auf das Verhalten des ganzen Verbindungskomplexes andererseits, zu betrachten. Als besonders charakteristisch in diesen Beziehungen haben sich die Nitrogruppe — NO_2 und die durch Reduktion derselben entstehende Amidogruppe — NH_2 erwiesen, und haben wir viele der interessantesten und für die Technik fruchtbringendsten Reaktionen der organischen Chemie, dem Einfluss dieser Substituenten auf das chemische Verhalten der ganzen Verbindung, zu verdanken. Da besagte Eigentümlichkeiten auch meine experimentellen Untersuchungen tangieren, so werde ich es im nachfolgenden versuchen, das Verhalten einer Nitrogruppe im Benzolringe so wie ihren Einfluss auf andere Substituenten zu skizzieren.

Die Leichtigkeit der Nitrierbarkeit des Benzolringes war schon lange bekannt, bevor noch die Grundsteine zur Constitutionstheorie der aromatischen Verbindungen, durch die Arbeiten von Kekulé, Ladenburg und Baeyer gelegt wurden. Mitscherlich[1]) wandte nämlich bereits im J. 1834 die Methode der direkten Nitrierung auf ihr einfachstes Bei-

[1]) Ber Jb. **15**,429.

spiel an, indem er Benzol in Nitrobenzol durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure überführte. Seitdem ist diese Reaktion eines der Haupthilfsmittel zum Aufbau der Chemie der aromatischen Verbindungen geworden und wird in der Industrie im grössten Masstabe angewandt.

Schon die Thatsache, dass die Nitrogruppe ein Wasserstoffatom des Benzolkernes mit solcher Leichtigkeit ersetzt, dass beim Zusammenbringen einer aromatischen Verbindung mit Salpetersäure, eine energische Kühlung notwendig ist, um den allzustürmischen Verlauf der Reaktion zu mässigen, war aus theoretischen Gründen hochinteressant, weil sie auf einen fundamentalen Unterschied zwischen der aliphatischen und der aromatischen Reihe hinwies, indem die aliphatischen Verbindungen sich „direkt“ nur äusserst schwer und nur unter Anwendung von hohen Temperaturen und grossen Drucken nitrieren lassen[1]). Durch Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin zuerst von Zinin[2]) im J. 1841 ausgeführt wurde, dann diejenige Reaktion gegeben, welche von der grössten Bedeutung für den jetzigen Stand der gesamten Theerfarbenindustrie wurde.

Wenn nun eine Nitrogruppe als Substituent im Benzolkerne bereits vorhanden ist, so ist die Einführung von einer zweiten oder gar dritten Nitrogruppe mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden und gelingt nur vermittelst eines sehr energischen Nitrierungsverfahrens. Ein Tetranitrobenzol darzustellen ist bis jetzt noch überhaupt nicht gelungen. Ich will an dieser Stelle nicht unbemerkt lassen, dass dieses ablehnende Verhalten des Nitrobenzols gegenüber der Aufnahme von neuen Nitrogruppen in auffallender Ähnlichkeit ist mit dem Verhalten des Pyridins, welches bis jetzt trotz wiederholter Versuche nicht gelungen ist, zu nitrieren.

Schon im Dinitrobenzol tritt uns die grosse Verschiedenheit entgegen, welche durch verschiedene Stellung der beiden Nitrogruppen bedingt wird. Die Stellung zweier Substituenten

---

[1]) Konowalow, Compt. rend. **114**,26 (1892). B. **27 c**. 469 (1894).
[2]) A. **44**, 283.

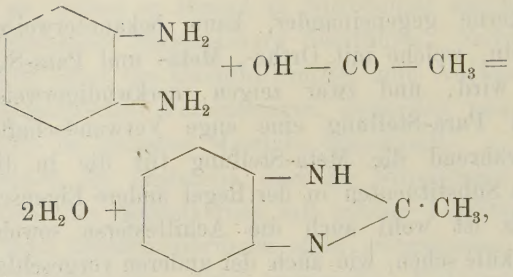
im Benzolkerne gegeneinander, kann bekannterweise eine dreifache sein, welche mit Ortho-, Meta- und Para-Stellung bezeichnet wird, und zwar zeigen merkwüdigerweise die Ortho- und Para-Stellung eine enge Verwandschaft miteinander, während die Meta-Stellung für die in dieselbe eintretenden Substituenten in der Regel andere Eigenschaften bedingt. Es ist wohl auch die Achillesferse sowohl der üblichen Kekulé'schen, wie auch der anderen vorgeschlagenen Benzolformeln, dass sie nicht imstande sind, gerade diese Eigentümlichkeit des Benzolringsystems auszudrücken. Die Verwandschaft der Isomeren mit Substituenten in Ortho- und Para-Stellung zeigt sich nicht nur im Verhalten dieser Verbindungen, sondern auch darin, dass sie sich meistenteils gleichzeitig bilden. Auch ist es Regel, dass wo sich viel Ortho- und Para-Verbindung bildet, nur sehr wenig oder gar nichts der Meta-Verbindung entsteht und umgekehrt.

An dem einfachen Beispiel des Dinitrobenzols können wir sehr deutlich den grossen Unterschied sehen, den die verschiedenen Stellungen der Substituenten für die Reaktionen des betreffenden Disubstitutionsproductes bedingen. Die durch Reduktion dieser drei Dinitrobenzole entstehenden 3 Phenylendiamine nämlich, führen durch geeignete Reaktionen zu Verbindungen (Farbstoffen), welche untereinander ganz verschiedenen Charakter haben.

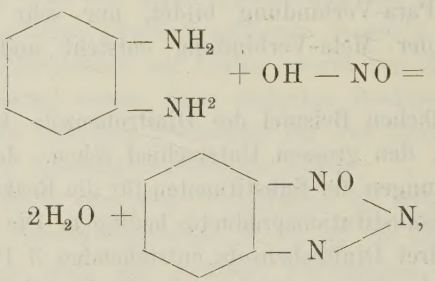
Wie gesagt, unterscheiden sich im allgemeinen die Ortho- und Para-Stellung von der Meta-Stellung. Dass jedoch auch alle drei Stellungen auch unter einander eine bedeutende Verschiedenheit aufweisen können, ist besonders gut am letzterwähnten Beispiel ersichtlich. Bei den Phenylendiaminen unterscheiden wir nämlich eine Gruppe von Reaktionen, welche gerade die Orthophenylendiamine in Gegensatz zu den Meta und Para bringt. So die wichtigen „Orthokondensationen[1])“ deren einfachstes Beispiel im Sinne der Gleichung verläuft:

---

[1]) Ladenburg, B. **9**,1524 (1876).



wobei die entstehenden Körper sauerstofffrei und basischer Natur sind, während die analoge Reduktion mit Diaminen anderer Stellung vorgenommen, sauerstoffhaltige Körper von indifferenter Natur ergiebt. Weiter das Verhalten der Orthodiamine gegen salpetrige Säure[1]):

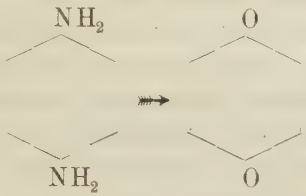


wobei die Azimide entstehen — farblose beständige Substanzen, welche kochen mit Säure oder Alkalien und Einflüsse hoher Temperatur ohne Schaden ertragen, und demnach durchaus verschiedenartig von den Tetrazoverbindungen sind, welche unter gewissen Bedingungen durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Meta- und Paradiamine erhalten werden, oder gar von den Farbstoffen aus der Gruppe der Amidoazokörper, welche durch entsprechend geleitete Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Metadiamine entstehen[2]). Die letzteren unterscheiden sich wiederum gerade durch diese

[1]) Ladenburg B. **9**,219 (1876), **17**,147 (1884).

[2]) Griess und Caro. Zeitschr. Chem. **1867**,278. Ladenburg B. **9**,222 (1876).

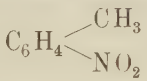
Reaktion besonders von den Paradiaminen und letztere wieder von den Ortho- und Metadiaminen durch die Fähigkeit bei der Oxydation Chinone zu liefern[1]):



ferner durch für sie speciell charakteristische Farbenreaktionen[2]) (Laut'sches Violett, Methylenblau).

Wenn schon im Falle des Vorhandenseins von zwei Nitrogruppen also zwei gleichartigen Substituenten in verschiedenen Stellungen, Reaktionen von grosser Mannigfaltigkeit bedingt werden, so wird letztere noch viel grösser, wenn in einem Benzolkerne eine Nitrogruppe zu einem anderen Substituenten hinzutritt. Die in solchen Fällen sich ergebenden Möglichkeiten mögen hier an einigen Verbindungen illustrirt werden.

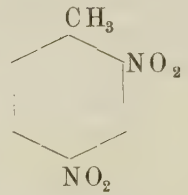
Zunächst die drei Nitrotoluole. Diese Verbindungen repräsentieren ein Benzol mit zwei Substituenten von denen das eine eine Nitrogruppe, das andere eine Methylgruppe ist:



In diesen Verbindungen tritt mit besonderer Schärfe der verwandschaftliche Charakter der Ortho- und Para-Stellung hervor. Ortho- und Para-Nitrotoluol bilden sich nämlich ganz leicht nebeneinander beim nitrieren von Toluol. Metanitrotoluol ist dagegen durch direktes nitrieren von Toluol überhaupt nicht oder nur in sehr kleiner Menge zu erhalten[3]) und wird auf Umwegen aus den 3-nitro-4-To-

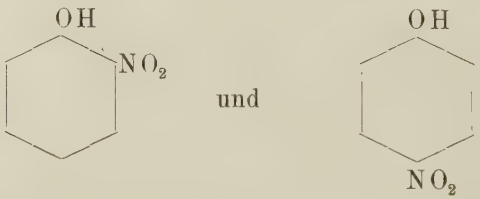
[1]) Meldola u. Evans B. **24** c.,724 (1891).
[2]) Lauth, Compt. rend. **82**, 1442 (1876).
[3]) Monnet, Reverdin, Nölting B. **12**,443 Nölting, Witt, B. **18**,1337

luidin dargestellt[1]). In der Verwendung dieser Nitrotoluole spiegelt sich auch dieser Unterschied wieder, indem Ortho- und Para-Nitrotoluol durch Reduktion in die entsprechenden Toluidine überführt werden und zur Fuchsindarstellung dienen, während das Metatoluidin keine technische Verwendung gefunden hat. — Diese Regelmässigkeit der Substituentenstellungen im Nitrotoluol wird auch in der höheren Nitrierungsstufe dem Dinitrotoluol beibehalten. Es entsteht nämlich bei der Darstellung dieser Verbindung durch starkes Nitrieren von Toluol fast ausschliesslich das 1-2-4 Dinitrotoluol:



während die Dinitrotoluole mit einer Metastellung einer Nitrogruppe gegenüber der Methylgruppe nur sehr schwer darzustellen sind[2]).

Ähnlich wie bei den Nitrotoluolen verhält sich die Sache bei den Nitrophenolen. Bei der Nitrierung des Phenols werden die Ortho- und Para-Stellung zur Hydroxylgruppe besetzt. Aus Phenol entsteht daher gleichzeitig Ortho- und Para-Mononitrophenol:

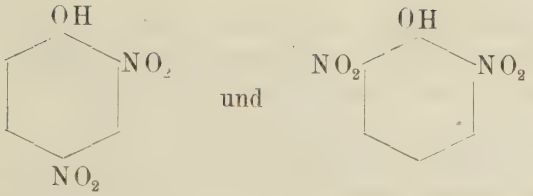


daraut Orthoparadinitrophenol neben Diorthodinitrophenol:

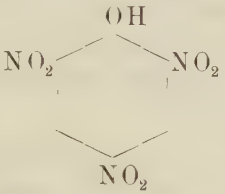
---

[1]) Buchka B. **22**,829.

[2]) Rozanski, B. **22**,2681, Städel A. **217**,198 Hübner A. **222**,74 Limpricht B. **18**,1402 Nietzki, Guiterman B. **21**,433.



endlich Pikrinsäure als ein Trinitrophenol, welches beide Ortho- und die Para-Stellung nitrirt enthält:



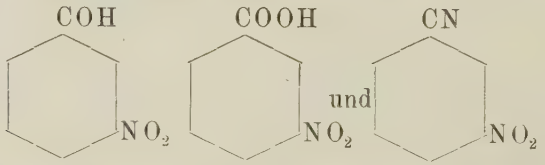
Die Metanitrophenole sind wiederum sehr schwer und erst auf weiten Umwegen darstellbar[1]).

Aus den letzteren Beispielen erhellt noch eine wichtige Regelmässigkeit in Bezug auf die Substituentenstellungen, wobei ich noch zur Erklärung auf das Dinitrobenzol zurückgreifen will. Bei der Dinitrierung des Benzols nämlich bilden sich die o- und p-Dinitrobenzole gleichzeitig, aber nur in kleiner Menge. Das Hauptprodukt ist m-Dinitrobenzol. Zur Darstellung des o- und p-Dinitrobenzols in grösserer Menge muss man Umwege einschlagen. Auch in allen analogen Fällen treten die Nitrogruppen zu einander in Metastellung, wie wir es auch an den Beispielen der Nitrotoluole und Nitrophenole gesehen haben. Es findet dieses Verhalten darin seine Erklärung, dass die Nitrogruppe stark elektronegativ ist und desshalb 2 solcher Gruppen, sich abstossend, eine benachbarte Stellung nicht gerne einnehmen. (Andererseits erhellt daraus wiederum, dass die Para-Stellungen die am Benzolschema die entferntesten sind, sich in Wirklichkeit näher stehen als die Metastellungen). Dagegen sahen wir im Nitrotoluol und Nitrophenol dass die eintretenden Nitrogruppen, der bereits

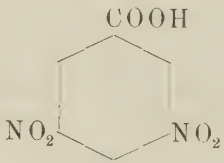
[1]) Banthin B. **8**,21, B. **11**,2100 Heuriquez, A. **215**,323 Lobry, R. **9**,209.

vorhandenen Methyl- bezw. Hydroxylgruppe gegenüber die Ortho- und Para-Stellung einnehmen, was sich daraus erklärt, dass diese Gruppen auf die negative Nitrogruppe anziehend wirken, da sie selbst im Vergleiche mit letzterer positiv sind. Ganz analoge Fälle sehen wir bei anderen negativen Gruppen z. B. der Sulfo-Gruppe SO_3H. Bei starker Sulfurierung des Benzols entsteht hauptsächlich Benzolmetadisulfosäure, bei der Sulfurierung des Phenols nur Ortho- und Para-Phenolsulfosäure. Die Hydroxylgruppe an sich ist ja zwar auch negativen Charakters, im Vergleich zu den viel stärker negativen Nitro- und Sulfo-Gruppen, spielt sie jedoch die Rolle einer positiven Gruppe.

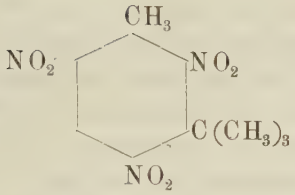
Wenn nun die anderen Substituenten sich an Negativität (oder Positivität) der bereits vorhandenen Gruppe nähern so üben sie auf letztere eine abstossende Wirkung, sie treten in Metastellung. So erhalten wir beim Nitrieren des Benzaldehyds, der Benzoësäure und des Benzonitrils die Körper:



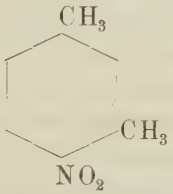
also sämtlich Metastellungen. Beim Dinitrieren der Metabenzoësäure den Körper:



wo alle 3 negative Gruppen zu einander in Metastellung sich befinden, wie es auch in der Pikrinsäure der Fall ist, oder besonders anschaulich im Trinitrotertiärenbutyltoluol (künstlicher Moschus) zu Tage tritt:



wo die drei negativen Gruppen und ebenso die beiden positiven, sich in Meta-Stellung gegeneinander befinden, dagegen die beiden Gruppenarten untereinander nur in Ortho- oder Parastellung. Ebenso ist das Nitroxylol welches man in normaler Weise erhält, dieser Regel entsprechend konstituiert.



Nach dem Gesagten ist natürlich die Möglichkeit geboten, bei der Weitersubstitution eines bereits einmal substituierten Benzolringes vorauszusagen, welche Stellung der neue Substituent einnehmen werde, bezw. aus der bekannten Stellung und Charakter eines Substituenten auf den Charakter des anderen Substituenten zu schliessen, was für die organische Synthese von grosser Wichtigkeit ist.

Zur Charakterisierung des Einflusses der Nitrogruppe will ich noch deren Wirksamkeit in einigen wichtigen Verbindungsklassen näher betrachten.

Der Einfluss der Nitrogruppe ist im allgemeinen ein stark acidificierender. Der nur schwache Säurecharakter des Phenols wird durch die Nitrogruppe derart verstärkt, dass die Salze durch Kohlensäure nicht zersetzt werden und aus den Nitrophenolen durch Alkalicarbonat entstehen. Die Pikrinsäure aber, ist eine sehr starke Säure, welche an weitgehender elektrolytischen Dissociation den stärksten Mineralsäuren sich nähert.

Sehr interessant und wichtig ist weiter der Einfluss der Nitrogruppen auf die Wasserstoffatome des Benzolkernes selbst, und auf die an ihre Stelle getretenen Halogenatome. Die Wasserstoffatome des Benzolkernes, werden nämlich in manchen Fällen, durch die Gegenwart der Nitrogruppen, zu Hydroxylgruppen, oxydierbar[1]). So kann 1-3-5-Trinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_3$ durch Kaliumferricyanid glatt zu Trinitrophenol (Pikrinsäure) $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ oxydirt werden. Der Einfluss der Nitrogruppen auf aromatisch gebundene Halogenatome, ist sehr merkwürdig, schon der Entstehungsweise dieser Produkte wegen. Dieselben können nämlich dargestellt werden, entweder durch Nitrierung der Halogenderivate, oder umgekehrt, indem man Nitroderivate in Gegenwart von Halogenüberträgern[2]) chlorirt bezw. bromirt. Diese beiden Bildungsweisen führen aber zu stellungsisomeren Verbindungen; während man durch Nitrieren von Chlorbenzol und Brombenzol, ein Gemisch von Ortho und Para-Halogennitrobenzol erhält, entsteht durch chloriren bezw. bromiren von Nitrobenzol, Metachlor- bezw. Metabromnitrobenzol. Weiter ist der Einfluss eigentümlich, welchen die Nitrogruppen auf diese aromatisch gebundenen Halogenatome ausüben in Bezug der Festigkeit ihrer Bindung an den Benzolkern. Dieselbe erscheint nämlich, wenn die Nitrogruppen in Ortho- oder Para-Stellung zum Halogenatom sich befinden, gelockert, wodurch die Halogenatome, die sonst ihnen nicht zukommende Fähigkeit erlangen, gegen andere Gruppen sich leicht und glatt auswechseln zu lassen z. B.:

$$C_6H_4(NO_2)Br + KOH = C_6H_4(NO_2)OH + KBr$$

$$C_6H_4(NO_2)Br + NH_3 = C_6H_4(NO_2)NH_2 + HBr \text{ etc.}$$

Dies ist aber nur eben dann der Fall, wenn die Nitrogruppe Ortho- oder Paraständig zum Halogenatom ist; in den Metaverbindungen erweisen sich die Halogenatome als nicht beweglich.

---

[1]) Brühl Ann. **200**, 138 (1880).

[2]) Laubenheimer B. **7**,1765 (1874) Varnholt J. pr. (2)**36**, 25 (1887) Scheuffelen Ann. **231**, 158 (1885) F. Schiff. Monatschr. **11**. 331 (1890).

Einen ähnlichen Einfluss zeigt die Nitrogruppe in den nitrierten Phenoläthern, den Nitranisolen. In diesen Verbindungen kann die Hydroxylgruppe leicht ersetzt werden durch die Amidogruppe (beim Erhitzen mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak), vorausgesetzt, dass die Nitrogruppe sich zur alkylirten Hydroxylgruppe in Ortho- oder Para-Stellung befindet; Metaderivate reagieren nicht in dieser Weise:

$$\overset{\text{I}}{\text{C}_6\text{H}_4}\cdot\text{NO}_2\cdot\overset{\text{II (IV)}}{\text{O}}\,\text{CH}_3 + \text{NH}_3 = \text{C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2\cdot\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{OH}.$$

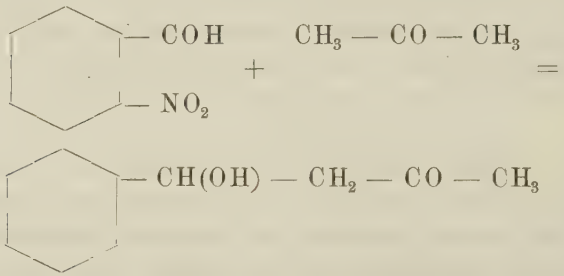
Bei Gegenwart mehrerer Nitrogruppen, also bei Di- oder Trinitroderivaten findet dieser Umtausch noch leichter statt.

$$\overset{\text{I}}{\text{C}_6\text{H}_3}\cdot\text{O}\overset{\text{II}}{\text{C}}\text{H}_3\cdot\text{NO}_2\cdot\overset{\text{(IV)}}{\text{NO}_2} + \text{NH}_3 =$$
$$\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{NO}_2\cdot\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}.$$

In die Carbonsäuren tritt die Nitrogruppe zur Carboxylgruppe als zu einem negativen Substituenten in Metastellung, und so bildet sich aus Benzoësäure hauptsächlich die Metanitrobenzoësäure, während die Ortho- und Para-Säuren am besten aus den entsprechenden Nitrotoluolen durch Oxydation der CH_3 Gruppe dargestellt werden. Zwischen diesen drei Nitrobenzoësäuren ist wieder eine besondere Eigentümlichkeit bemerkbar. Während die m- und-p-Nitrobenzoësäuren wie fast alle aromatischen Nitroverbindungen intensiv bitter schmecken, besitzt die o-Nitrobenzoësäure einen intensiv süssen, zuckerähnlichen Geschmack.

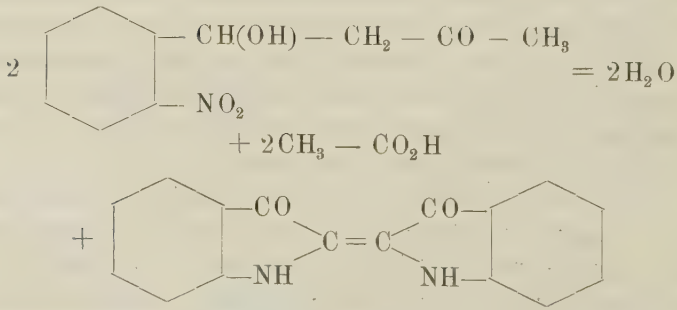
Die höher nitrierten Carbonsäuren zeigen keine besonderen Eigenthümlichkeiten in Bezug auf die Nitrogruppe. Ebenso wenig wie die Nitrobenzolsulfosäuren. In diese tritt auch die Nitro- zur negativen Sulfogruppe in Metastellung. Sehr interessant sind dagegen die drei Nitrobenzaldehyde. Von diesen sehr reactionsfähigen Körpern entsteht wie schon erwähnt das Metanitrobenzaldehyd bei der direkten Nitrierung von Benzaldehyd. Die beiden anderen werden auf anderem Wege jedoch auch ziemlich leicht gewonnen. Alle diese Aldehyde sind vor allem zu Kondensationsreaktionen sehr geneigt, welcher anregende Einfluss der Nitrogruppe zu-

zuschreiben ist. So condensieren sich aromatische Aldehyde nach Jacobsen und Reimer[1]) mit Benzol mittels Schwefelsäure nicht, wohl aber bei der Anwesenheit einer Nitrogruppe. Ganz besondere Bedeutung hat von diesen 3 Aldehyden das Orthonitrobenzaldehyd erlangt, welche er, ausser der Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe an sich, der benachbarten Stellung der Nitrogruppe zu verdanken hat. Die wichtigste Reaktion dieses Aldehyds ist wohl die Indigobildung mit Aceton (Bayer u. Drewsen)[2]) nach der Gleichung:



Orthonitrophenylmilchsäuremethylketon

und weiter:



Indigo.

Auch aus anderen Verbindungen, welche die Nitrogruppe in Orthostellung zu einer Seitenkette enthalten, kann Indigo synthetisch dargestellt werden, nämlich aus o-Nitrophenyl-

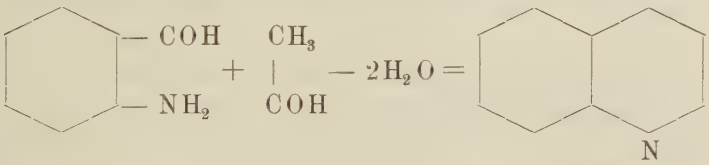
[1]) B. **16**, 2602 (1883).
[2]) B. **15**, 2860.

propiolsäure durch gelinde Reduktion derselben[1]) (mit Traubenzucker):

$$2C_6H_4(NO_2)C \equiv C \cdot CO_2H + 4H =$$
$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$
Indigo.

und aus o-Dinitrodiphenylacetylen: $C_6H_4(NO_2) - C \equiv C - C \equiv C - C_6H_9(NO_2)$ durch Behandeln desselben mit Schwefelsäure und darauffolgende Reduction.

Das o-Nitrobenzaldehyd hat ferner grosse Wichtigkeit infolge seiner Reduzierbarkeit zu o-Amidobenzaldehyd, welcher Körper zu interessanten, synthetischen Reaktionen Verwendung gefunden hat, von welchen die interessanteste, nämlich seine Condensation mit Acetaldehyd, bei Gegenwart von Natronlauge zu Chinolin[2]), erwähnt sein möge:



Chinolin

Von dem Meta- und Paranitrobenzaldehyd sind bis jetzt keine dem Orthoaldehyd an Wichtigkeit ebenbürtigen Reaktionen aufzuweisen. Ich habe in vorliegender Arbeit diese zwei Aldehyde zu Condensationsreaktionen mit einer Pyridinbase verwendet. Es wird wohl nicht uninteressant sein, dass bei dieser Gelegenheit gelungen ist, nachzuweisen (wenigstens wie weit das bis jetzt vorhandene experimentelle Material diese Anschauung stützen kann) welchen Einfluss die Stellung von Nitrogruppen und wohl auch anderer Substituenten in aromatischen Aldehyden auszuüben vermag, auf den Gang einer äusserst wichtigen Reaktion, nämlich der oben erwähnten Condensation solcher Aldehyde mit

[1]) Bayer. B. **13**, 2260.
[2]) Friedländer B. **16**, 1833.

Pyridinbasen, welche an die monumentale Coniinsynthese Ladenburgs[1]) sich anlehnend und unter Leitung dieses Forschers, schon vielen Chemikern Gelegenheit geboten hat, die interessante Klasse der Pyridinbasen um neue Derivate zu bereichern. Die konstatirten Regelmässigkeiten will ich im engen Anschluss an die experimentellen Ergebnisse meiner Arbeit darlegen. —

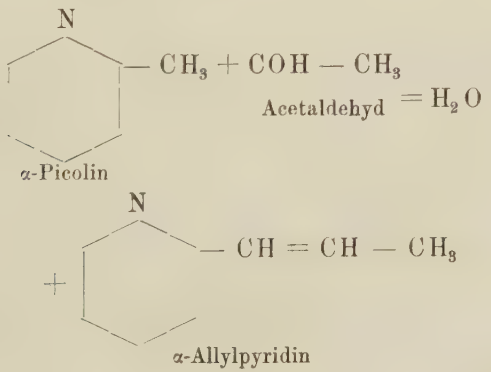
---

[1]) A. **247**, 80.

Experimenteller Teil

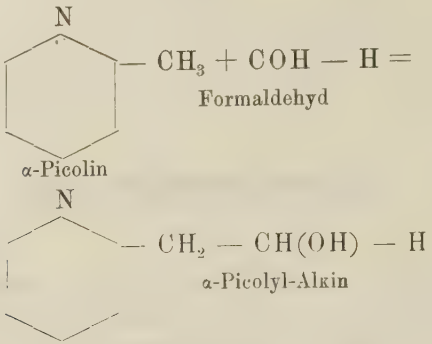
Die von mir ausgeführten Versuche umfassen Condensationsreaktionen des Aldehydcollidins mit den aromatischen Aldehyden: Piperonal, Metanitrobenzaldehyd und Paranitrobenzaldehyd ferner eine Untersuchung über das Phenyl-α-Picolyl-Alkin benannte Condensationsprodukt des α-Picolins mit Benzaldehyd.

Condensationsreaktionen zwischen einer Pyridinbase und einem Aldehyd können in zweierlei Weise verlaufen. Entweder tritt ein Molekül der Pyridinbase mit einem Molekül des Aldehydes unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zusammen, wie z. B. im Falle des von Ladenburg[1]) dargestellten α-Allylpyridin:

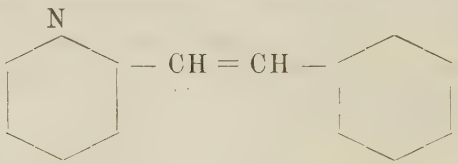


[1]) B. **19**, 2578.

oder aber es wird kein Wasser abgespalten wie z. B. im Falle des ebenfalls von Ladenburg[1]) dargestellten-α-Picolyl-alkins



Die ohne Wasseraustritt entstehenden Basen werden nach einem Vorschlag von Ladenburg[2]) Alkine genannt. Die unter Wasseraustritt entstehenden, zur Bildung derer ein aromatisches Aldehyd zur Verwendung gelangte, werden nach dem von Baurath[3]) zuerst dargestellten α-Stilbazol:



im allgemeinen als Stilbazole bezeichnet.

Die Bedingungen, unter welchen die Reaktion in der einen oder der anderen Weise verläuft lassen sich im allgemeinen folgendermaasen zusammenfassen: Beim Erhitzen von molekularen Mengen einer in α-Stellung methylierter Pyridinbase (denn diese Gruppe eignet sich vorzugsweise zu Condensationen mit der Aldehydgruppe) mit einem Aldehyd auf hohe zwischen 180°—250° C. variirende Temperatur tritt die Condensation unter Wasserabspaltung (Aldе-

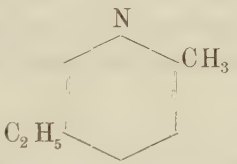
[1]) B. **22**, 2583, **24**, 1620.
[2]) B. **14**,2406.
[3]) B. **20**, 2179, **21**,818

hydcondensation) ein. Beim Erhitzen dagegen von ebenfalls molekularen Mengen der genannten Stoffe, jedoch mit Zusatz von Wasser und auf niedrigere Temperaturen 130°—150° C. tritt die Condensation ohne Wasserabspaltung (Aldolcondensation) ein. In einzelnen Fällen sind jedoch Abweichungen von den angegebenen Temperaturverhältnissen nötig, und man muss auch zuweilen bei den Aldehydcondensationen zu wasserentziehenden Mitteln Zuflucht nehmen. Als ein solches hat sich bei meinen Versuchen das Chlorzink in hervorragender Weise bewährt. –

I.

Darstellung des Aldehydcollidins.

Diese als Ausgangsmaterial für meine Versuche genommene Base ist ein Pyridinderivat von der Formel:



also ein α-Methyl-β'-Aethylpyridin. Sie wurde nach der Methode von Dürkopf[1]) modifiziert durch Plath[2]) dargestellt, wonach die Bildung dieser Base erfolgt, indem ein Mol. Aldehydammoniak sich unter Wasseraustritt mit einem Mol. Paraldehyd unter Wasseraustritt condensirt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Aldehydammoniak}}{CH_3 - COH \cdot NH_3} + \underset{\text{Paraldehyd}}{(CH_3 - COH)_3} =$$

$$= 4H_2O + \underset{\text{Aldehydcollidin.}}{C_5H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot N}$$

Ich habe nach Plath's Angaben gearbeitet, den Gang der Verarbeitung aber etwas zu verändern mich veranlasst

[1]) B. **18** 920.

[2]) Inaug.-Diss. Kiel 1889 B. **21**, 3086.

gefunden und zwar im Sinne einer bedeutenden Zeitersparniss, und will deshalb in Kürze meinen Arbeitsgang angeben.

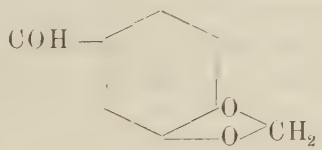
100 gr. Aldehydammoniak und 220 gr. Paraldehyd (1 Mol. zu 1 Mol. mit kleinem Ueberschuss an Paraldehyd) wurden im Autoclaven durch 12 Stunden unter etwas Chlorzinkzusatz auf 180° C. (nicht höher!) erhitzt. Sämtliche frühere Angaben führen eine Temperatur von 200°—220° an (ohne Chlorzinkzusatz.) Ich habe aber gefunden, dass man auch bei einer niedrigeren Temperatur ebenso gute Ausbeute erzielt, wie bei höherer, wenn man Chlorzinkzusatz anwendet und dabei, was sehr wichtig ist, die Bildung von grösseren Mengen von Schmieren und Harzen vermeidet, welche dann bei der Verarbeitung sehr lästig fallen. Ausserdem habe ich auch beim Einhalten dieser gemässigten Temperatur keine Bildung von symmetrischem Trimethylpyridin beobachtet, welches sich gewöhnlich bei dieser Reaktion als Nebenprodukt bildet und von welchem das Aldehydcollidin durch sein schwerlösliches Pikrat getrennt werden muss[1]).

Das Autoclavengemisch wird nach dem Erkalten samt den etwa gebildeten Schmieren (sie dürfen beim Einhalten obiger Daten nur in sehr geringer Menge vorhanden sein) in einen Kolben gebracht und mit überhitztem Wasserdampf destilliert, wobei die Rohbase in kurzer Zeit vollkommen übergeht. Sie wird in Aether aufgenommen, wobei das Wasser im Scheidetrichter stark alkalisch zu machen ist, da sich die Base in Wasser etwas löst. Nach dem Ablassen der Kalilauge wird in den Scheidetrichter verdünnte Salzsäure in genügender Menge gegossen, wodurch die Base in das salzsaure Salz übergeht, die Verunreinigungen aber aus nebenbei gebildeten Kohlenwasserstoffen bestehend, in Aether gelöst verbleiben. Die salzsaure Lösung wird nun noch einmal mit Aether ausgeschüttelt und dann auf dem Wasserbade stark eingedampft, um die letzten Spuren der

[1]) Knudsen B. **28**, 1759.

Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Aus der salzsauren Lösung wurde jetzt die Base wieder mit Kali in Freiheit gesetzt und mit gespanntem Wasserdampf überdestillirt, wobei sie farblos überging (es ist auch angezeigt in den Destillirkolben etwas Thierkohle zu schütten.) Nun wurde sie wieder in Aether aufgenommen, mit Kali getrocknet und der fraktionirten Destillation unterworfen, wobei zunächst der Aether zurückgewonnen wurde, und dann aber alles bis 165° übergehende (bestehend hauptsächlich aus α-Picolin) vernachlässigt wurde. Aus der von 165°—200° übergehenden Fraktion gewinnt man nach paarmaligem Fractioniren das reine von 174°—180° siedende Aldehydcollidin. Dasselbe muss wasserklar und farblos sein, einen einheitlichen, nicht unangenehmen theerigen Geruch haben und darf sich auch nach monatelangem Stehen nicht bräunen.

Ich liess nun zunächst auf das Aldehydcollidin Piperonal einwirken. Dasselbe ist ein Aether des Protocatechualdehyds und bildet den riechenden Stoff der Heliotropblume, weshalb es auch Heliotropin genannt wird. Es hat die Formel:



II.

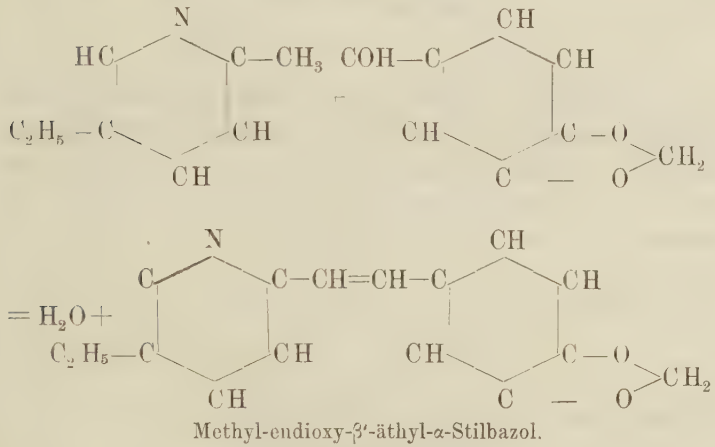
Ueber das Methylendioxy-β′-äthyl-α-Stilbazol.

10 gr. Aldehydcollidin und 12,5 gr. Piperonal (von Kahlbaum, Berlin) wurden mit einer Spur Chlorzink im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 230°—250° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist braun-schmierig, teilweise oder ganz verharzt. Das abgespaltene Wasser ist in der Röhre sichtbar. Aus mehreren Versuchen ergab sich folgende weitere Behandlungsweise. Das Reaktionsprodukt wird in Salzsäure gelöst, wobei das unveränderte Piperonal und die

Harze ungelöst zurückbleiben. (Wenn das Reaktionsprodukt ein festes Harz darstellen sollte, so wird es zerkleinert und mit Salzsäure ausgekocht.) Es wird abfiltrirt und die salzsaure Lösung von tiefdunkelroter Farbe (die genügend mit Wasser verdünnt sein muss, da das salzsaure Salz der neuen Base in Salzsäure nicht leicht löslich ist) mit Aether ausgeschüttelt um die letzten Spuren von Piperonal zu entfernen. Dann wurde die salzsaure Lösung auf dem Dampfbade eingeengt, um sie von Resten flüchtiger Kohlenwasserstoffe zu befreien, in einen Rundkolben gebracht, in demselben mit festem Kali die Basen abgeschieden und mit überhitztem Wasserdampf das unveränderte Collidin vollständig übertrieben. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Erkalten durchfiltrirt und der Niederschlag aus schwarzgefärbten Klumpen bestehend mit Wasser gewaschen und in möglichst wenig, mässig verdünnter Salzsäure gelöst. Wenn man nun diese Lösung circa 24 Stunden lang stehen lässt, krystallisirt das salzsaure Salz der neuen Base gelb gefärbt aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man weitere Mengen des salzsauren Salzes, doch ist dasselbe viel verunreinigter. Es wird entweder durch Aufkochen mit Thierkohle oder durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Salzsäure gereinigt. Das salzsaure Salz wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, dann in viel Wasser unter Erwärmen gelöst, die Lösung filtrirt und mit Kali versetzt. Die Base scheidet sich aus und ballt sich beim mässigen Erwärmen des Gefässes zu Klümpchen zusammen von schmutzig rosa Färbung. Sie wurde abgesaugt, auf einem Tonteller abgepresst, an der Luft getrocknet und in Alkohol warm gelöst. Die alkoholische Lösung wird filtriert, wobei der grösste Teil der Verunreinigungen auf dem Filter als braunrothe Schmiere zurückbleibt. Aus dem Filtrate von licht rosa Färbung kann man die Base sofort ganz rein mit Wasser ausfällen als ein weisses Pulver. Doch ist dasselbe sehr fein suspendirt und ging, auch nach längerem Stehen, durch's Filter, weshalb ich es vorzog, die Base mehrmals

aus Alkohol umzukrystallisiren. Sie krystallisirt in seideglänzenden, farblosen Nadeln (Prismen) Schmp. 92°C.

Die Bildung dieser Base verläuft nach der Gleichung:



Methyl-endioxy-β'-äthyl-α-Stilbazol.

Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, in Benzol und Ligroin auch löslich, besonders in der Hitze. Die Ausbeute ist sehr schlecht, Aus 30 g Aldehydcollidin und der entsprechenden Menge Piperonal gewann ich den grössten Teil dieser Ausgangsmaterialien zurück und erhielt nur wenige Gramm des salzsauren Salzes.

Analyse der Base: Die zur Analyse genommene Substanz war aus Alkohol mehrere Mal umkrystallisirt und im Vacuumexsiccator aufbewahrt.

0,1884 g Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}5228$

$H_2O = 0{,}0999.$

0,3404 g Substanz ergaben bei 753 mm und 16, 2°C.

Volume N = 16, 1 ccm.

Berechnet für: $C_{19}H_{15}O_2N$ Mol.-Gew. = 253	Gefunden:
C% = 75,88	75,62
H% = 5,92	5,89
N% = 5,53	5,46

III.

Salze des Methylendioxy-3'-aethyl-α-Stilbazols.

Salzsaures Salz:

$C_{16}H_{15}O_2N \cdot HCl$ Mol.-Gew. 289,5.

Dasselbe wurde durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether, indem diese Operation mehrmals wiederholt wurde, gereinigt. Hellgelbe Farbe. Bei 204°C tritt sichtbare Zersetzung ein, unter Schwarzfärbung und Zusammenfallen der Substanz und bei 209° schmilzt es zu einem schmierigen Tropfen.

Analyse: 0,1613 g Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}3921$

$H_2O = 0{,}0847$

0,0794 g Substanz ergaben bei 750 mm und 15,8°C

Volume N = 3,32 ccm.

Berechnet für obige Formel	Gefunden:
C% = 66,32	66,27
H% = 5,52	5,82
N% = 4,83	4,78

Quecksilberdoppelsalz:

$C_{16}H_{15}O_2N \cdot HCl \cdot HgCl_2$

Mol.-Gew. = 560,8

Dasselbe wurde erhalten durch Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Mercurichloridlösung. Es ist von reingelber Farbe, in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur sehr schwer löslich, ebenso in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Es lässt sich nur aus heisser Salzsäure umkrystallisiren, wobei es in Nadeln ausfällt, welche jedoch von viel dunklerer und unreinerer Färbung sind, als das erste Produkt. Da ich Zersetzung befürchtete, und die Schmelzpunktbestimmung die Frage nicht ausschlaggebend lösen konnte, so habe ich es vorgezogen, das, aus reinen Materialien dargestellte, jedoch nicht umkrystallisirte Salz

zur Analyse zu verwenden. Bei 260° fängt es an sich zu bräunen und schmilzt bei 200°.

Analyse: Es wurde eine Quecksilberbestimmung gemacht, wobei ich bemerken muss, dass infolge der Schwerlöslichkeit des Salzes, die Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid grosse Schwierigkeiten bereitete, und erst nach wiederholtem Male die quantitative Ausfällung gelang. Ich habe auch deshalb die Quecksilbersalze der später zu beschreibenden Basen, vermittels der Verbrennung analysirt.

0,2812 g Substanz ergaben:
HgS = 0,1160
Hg = 0,1000

Berechnet für obige Formel	Gefunden:
Hg% = 35.71	35,50

Platindoppelsalz:

$(C_{16}H_{15}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$
Mol.-Gew. = 915,8

Dasselbe wurde erhalten durch Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung. Gelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in heissem Wasser, Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Aether und Chloroform, sowie in heisser verd. Salzsäure. Da kein Krystallisationsmittel für dieses Salz vorhanden ist, so wurde es ebenso wie das Quecksilbersalz aus reinen Materialien dargestellt, analysirt. Schmp. 192° unter Zersetzung.

Analyse: Platinbestimmung:
0,2063 g Substanz ergaben:
Pt = 0,0439 g

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Pt% = 21,28	21,27 (!)

Das Golddoppelsalz wurde ebenfalls erhalten, durch Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchloridlösung. Schmutzig braungelbe Farbe. Da es nicht rein ist, und sich auch nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt, so konnte es nicht analysirt werden.

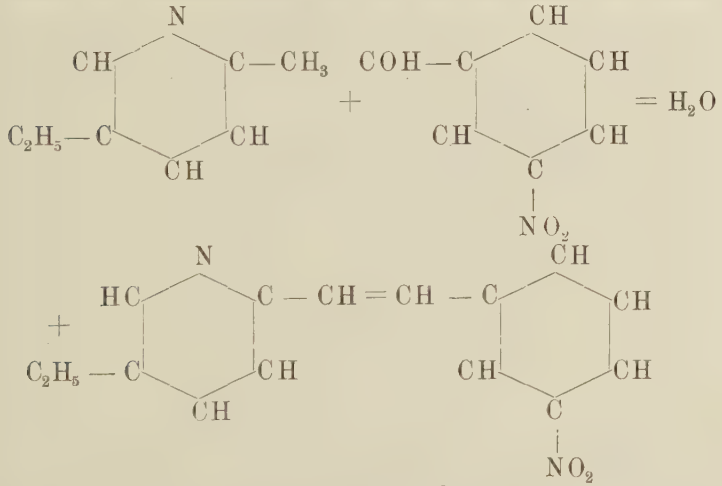
IV.

Ueber das Metanitro-β′-aethyl-α-Stilbazol.

8 g Aldehydcollidin wurden mit 10 g Metanitrobenzaldehyd (von Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz) (1 Mol. zu 1 Mol.) und 2 g Chlorzink im Einschmelzrohr erhitzt unter längsamem Steigern der Temperatur bis zu 160° und auf dieser Temperaturhöhe 8—10 Stunden lang erhalten. Die Temperatur darf nicht höher steigen. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck bemerkbar. Das Reaktionsprodukt ist ein dunkelbrauner Syrup, das abgespaltene Wasser ist in der Röhre sichtbar. Das Reaktionsprodukt wurde in Aether gelöst, und die ätherische Lösung von den ungelösten Schmieren und dem Chlorzink durch ein trockenes Faltenfilter abfiltrirt. Zu der nun klaren dunkelrothen ätherischen Lösung wurde Salzsäure zugefügt, wodurch sofort ein braungelber krystallinischer Niederschlag des salzsauren Salzes der Base sich abschied.

Der unveränderte Metanitrobenzaldehyd verbleibt in Aether gelöst. Das salzsaure Salz wurde abgesaugt und mit Aether gründlich gewaschen um die letzten Spuren des Aldehyds zu entfernen, und hierauf mit etwas kaltem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, zum Entfernen des noch etwa anhaftenden salzsauren Salzes des Aldehydcollidins, welches sehr leicht in Wasser löslich ist. Zur weiteren Reinigung wurde das salzsaure Salz aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Dabei ist es nicht zu vermeiden, dass eine ganz kleine Menge des Salzes zerfällt, in die Base, welche sich als dickes Oel am Boden des Becherglases abscheidet, und in Salzsäure. Dadurch entstehen jedoch keine Verluste. Denn nach dem Abfiltriren wird dieses Oel, welches infolge seiner Dickflüssigkeit vollständig auf dem Filter zurückgehalten wird, durch Zusatz von etwas kalter, verdünnter Salzsäure in das salzsaure Salz zurückverwandelt. Dasselbe erstarrt momentan. Nach 3-maligen Umkrystallisiren war das salzsaure Salz analysenrein. Die Ausbeute an demselben ist sehr gut, sie beträgt 85% der Theorie.

Zum Abscheiden der Base wurde das salzsaure Salz mit höchst concentrirter Kalilauge in einer Schale auf dem Wasserbade zersetzt, noch heiss in einen Scheidetrichter gegossen und darin geschüttelt. Nach dem Abkühlen wurde die abgeschiedene Base in Aether aufgenommen, und die noch gelbe, ätherische Lösung mit Thierkohle kalt geschüttelt, wodurch sie farblos wurde. Aus der nun filtrirten ätherischen Lösung krystallisirt die Base in glänzenden Blättchen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Aether ist sie analysenrein. Schmp. 66° C. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin. In Wasser sehr schwer löslich. — Die Bildung der Base verläuft nach der Formel:



Metanitro-β'-aethyl-α-Stilbazol.

Analyse: 0,1673 g Substanz ergaben:

$CO_2 = 0,4340$

$H_2O = 0,0886$

0,2959 g Substanz ergaben bei 755 mm und 26,5° C Volume N = 28,3 ccm

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_2$ Mol.-Gew. = 254	Gefunden
C% =	70,87	70,71
H% =	5,51	5,85
N% =	11,3	11,18

V.

Salze des Metanitro-β-aethyl-α-Stilbazols.

Salzsaures Salz:

$C_{15}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$ Mol.-Gew. = 290,5

Das aus heissem Wasser umkrystallisirte analysenreine Salz bildet hellgelbe, seidenglänzende Nädelchen. Schmp. 194°. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol.

Analyse: Substanz wurde im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1962 g Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}4457$

$H_2O = 0{,}0922$

0,3677 g Substanz ergaben bei 750,6 mm und 24° C Volume N = 36,4 ccm.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
C% = 61,96	61,93
H% = 5,16	5,20
N% = 9,63	9,78

Quecksilberdoppelsalz:

$C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$

Mol.-Gew. = 561,8

Dasselbe wird erhalten durch Zusatz von Mercurichloridlösung zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes. Es ist farblos, sowohl in kaltem wie auch heissem Wasser unlöslich, in Benzol und Aether unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Es wurde aus letzterem umkrystallisirt. Mikroskopische Nädelchen. Schmp. 170°—171°

Analyse: 0,1867 g Substanz ergaben:

I. $CO_2 = 0{,}2169$

$H_2O = 0{,}0470$

II. 0,2246 g Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}2615$

$H_2O = 0{,}0556$

Berechnet für obige Formel	Gefunden	
	I	II
$C^0/_0 = 31{,}99$	32,41	31,74
$H^0/_0 = 2{,}66$	2,85	2,76.

Zur zweiten Verbrennung wurde das zur ersten verwandte Material noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

Platindoppelsalz:

$$(C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$$

Mol.-Gew. = 915,8

Dasselbe wurde erhalten durch Zufügen von Platinchloridlösung zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes. Hautfarbiger krystallinischer Niederschlag. Schmp. 178° C. In Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in heissem Alkohol. Konnte nicht umkrystallisiert werden, war jedoch, da aus reinen Materialien dargestellt, nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz analysenrein.

Analyse: Platinbestimmung:

0,1051 g Substanz ergaben:

Pt = 0,0225

Berechnet für obige Formel:	Gefunden
$Pt^0/_0 = 21{,}29$	21,40

Golddoppelsalz:

$$C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$$

Mol.-Gew. 629,7

Dasselbe entsteht durch Zusatz von Goldchloridlösung zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes. Gelber krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen unter Wasser eine ziegelrothe Farbe annimmt. Schmp. 176°. Da es ebenso unlöslich wie das Platinsalz ist, so konnte es nicht umkrystallisiert werden. Es ist wie die Analyse ergab nicht so rein wie das Platinsalz, da ein Mehrgehalt an Gold gefunden wurde.

Analyse: Goldbestimmung:
0,2244 g Substanz ergaben:
Au = 0,0771

	Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Au %	33,22	34,36

Ferner wurden noch aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes dargestellt:

Das bromwasserstoffsaure Salz durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure. Diese darf kein freies Brom enthalten, da sonst Verunreinigung durch Bildung des Dibromids entsteht. Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, mit heissem Wasser scheint es sich zu zersetzen. Es lässt sich aus heissem Alkohol, in welchem es sich unter intensiver Gelbtärbung ziemlich leich löst, umkrystallisiren. Oberhalb 135° fängt das Salz an sich zu zersetzen. Es konnte deshalb kein Schmelzpunkt beobachtet werden.

Das Bichromat durch Zusatz von Kaliumbichromatlösung. Gelber krystallinischer Niederschlag. Lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Löslich in Alkohol. Schmp. 103° bis 104°C. Das Bleisalz durch Zusatz von Bleiacetatlösung, ist ein weisser Niederschlag. Das Kupfersalz mit Kupferacetat gefällt, ist ein bläulicher Niederschlag. Kupfersulfat giebt keinen Niederschlag, beim Erwärmen eine Trübung. Mit Ferrocyankalium entsteht blos eine Trübung, mit Rhodankalium ein rosa Niederschlag.

Das Pikrat:

$C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ Mol.-Gew. = 483.

Dieses wird erhalten durch Zufügen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure, zu einer alkoholischen Lösung der Base, wodurch es sofort ausfällt. Es ist intensiv gelb gefärbt und in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, in Aether ganz unlöslich. Es lässt sich nur aus heissem Aceton umkrystallisieren. Feine Nadeln. Schmp. 220°

Analyse: Stickstoffbestimmung: 0,1121 g Substanz ergaben bei 754 mm und 24°C

Volume N = 14,1 ccm

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
N% = 14,50	14,54

Das Dibromid der Base entsteht durch Zufügen von Brom zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes. Das Brom entfärbt sich momentan, und es fällt ein gelblich weisser, pulveriger Niederschlag, der aber alsbald, und besonders sofort beim Schütteln, in eine röthliche Schmiere sich verwandelt, welche nicht analysirt werden konnte.

—

Sowohl im ersten wie im zweiten Falle habe ich es versucht die den erhaltenen Stilbazolen entsprechenden Alkine nach dem in der Einleitung erwähnten Verfahren darzustellen. Mit Piperonal habe ich dasselbe auch erhalten als gelben krystallinischen Körper, jedoch in so winziger Menge, dass ich an die Untersuchung desselben nicht denken konnte. Mit dem Metanitrobenzaldehyd konnte ich dagegen keine Spur des Alkins erhalten, trotz wiederholter Versuche, und bei bedeutendem Hinausgehen über die angegebenen Temperaturgrenzen trat, trotz reichlichem Wasserzusatz, Wasserabspaltung, unter Bildung des Stilbazols ein. Dieses eigentümliche Verhalten des Metanitrobenzaldehyds wies offenbar darauf hin, das dieser Körper eine ausgesprochene Neigung besitzt, die Aldehydkondensation mit der Pyridinbase einzugehen, die Aldolkondensation aber nicht. Nun hat in demselben Laboratorium Herr Castner durch Kondensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Aldehydcollidin eine sehr gute Ausbeute an Alkin erhalten, während das entsprechende Stilbazol keine guten Ausbeuten gab. Ferner ist durch Kondensation von Metanitrobenzaldehyd mit α-Picolin bisher nur gelungen das Metanitro-α-Stilbazol zu erhalten[1]). Roth[2]) erhält dagegen durch Kondensation von Orthonitrobenzaldehyd mit α-Picolin eine sehr gute Ausbeute an Alkin. Weiters

[1]) Schuftan, Inaug.-Diss. Breslau 1890 B. **23**, 2716, Feist*) B. **34**, 464

*) Verfasser scheint übersehen zu haben, dass das Metanitro-α-Stilbazol bereits vor 11 Jahren im Breslauer Univ.-Labor. von Schuftan dargestellt wurde.

[2]) Inaug.-Diss. Breslau 1900 B. **33**, 3476

erhält Dehnel[1]) durch Kondensation von α' Phenyl-α-Methylpyridin mit Salicylaldehyd, also einem Ortho-substituirten Aldehyd nur eine sehr schlechte Ausbeute an dem entsprechenden Stilbazol, welche er auch durch wiederholt modifizirte Versuche nicht aufbessern konnte. Es scheint also nach dem vorliegenden, allerdings noch nicht umfangreichem, experimentellem Material, eine Regelmässigkeit stattzufinden, in dem Sinne, dass die Orthosubstituirten, aromatischen Aldehyde im allgemeinen zur Bildung der Alkine, die Metasubstituirten zur Bildung der Stilbazole geneigt sind. Wenigstens ist aus den bis jetzt gemachten Versuchen keine Ausnahme aus dieser Regel zu ersehen und kann es wohl jedenfalls für die eintretenden Nitrogruppen als ziemlich sicher angesehen werden. Feist giebt zwar an, von allen Nitrobenzaldehyden mit-α-Picolin die Stilbazole erhalten zu haben, doch theilt er über die erhaltenen Ausbeuten nichts mit, und aus dem Umstand, dass er die dargestellten Basen nicht einmal analysirt hat, muss man schliessen, dass er nur sehr geringe Mengen in der Hand hatte.

Es war nun natürlich interessant zu erfahren, wie sich der Paranitrobenzaldehyd verhalten würde, bezw. ob die gewöhnliche Analogie mit der Orthostellung sich auch in diesem Falle bewähren würde. Es wurden also die folgenden Versuche angestellt.

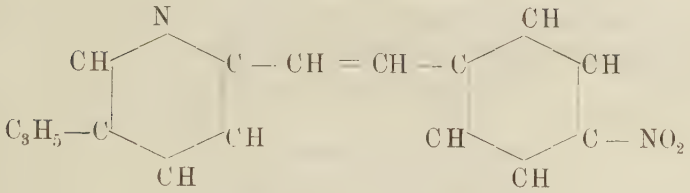
VI.

Ueber das Paranitro-β'-aethyl-α-Stilbazol.

Diese Base wurde unter ganz analogen Bedingungen wie die Metanitrobase dargestellt. Die Ausbeute an dem salzsauren Salze betrug circa 20% der Theorie. Aus dem salzsauren Salze wurde die Base durch Erwärmen mit einer conc. Kalilösung abgeschieden und unter Zusatz von etwas Thierkohle aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Glänzende lichtgelbe Blättchen. Schmp. 116°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Chloroform, sowie in heissem Alkohol.

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1901 B. **33**, 3494

Der Base kommt die Formel zu:



Mol.-Gew. 254

Analyse der Base:

0,1088 g Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}2824$

$H_2O = 0{,}0569$

0,3072 g Substanz ergaben bei 739,5 mm und 23,5°C.

Volume N = 31,0 ccm

Berechnet:	Gefunden:
C% = 70,87	70,77
H% = 5,51	5,79
N% = 11,03	11,11

VII.

Salze des Paranitro-β'-aethyl-α-Stilbazols.

Die Formeln dieser Salze sind denen der Metanitrobase analog, und wurden auch in analoger Weise dargestellt.

Salzsaures Salz:

Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bildet feine hellgelbe Nädelchen. Unlöslich in Aether und kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser, schwer löslich in heissem Benzol. Schmp. 112° (unter Schwärzung).

Analyse: 0,1541 g Substanz ergaben

$CO_2 = 0{,}3500$

$H_2O = 0{,}0728$

0,1507 g Substanz ergaben bei 749mm und 25,5°C

Volume N = 13,4ccm

Berechnet:	Gefunden:
C% = 61,96	61,94
H% = 5,16	5,25
N% = 9,63	9,82

Platindoppelsalz:

Dasselbe ist hautfarbig und lässt sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren. Schmp. 199°—200° C.

Analyse: Platinbestimmung:

0,0932 g Substanz ergaben:

$Pt = 0{,}0199$ g

Berechnet:	Gefunden:
$Pt\,\% = 21{,}29$	21,35

Quecksilberdoppelsalz:

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert[1]) bildet es hellgelbe Nädelchen. Schmp. 188_0. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Analyse: 0,2471 g Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}2871$

$H_2O = 0{,}0616$

Berechnet:	Gefunden:
$C\,\% = 31{,}99$	31,69
$H\,\% = 2{,}66$	2,77

Analog wie bei der Metanitrobase wurden weiter dargestellt:

Das Goldsalz fällt gelb, versetzt sich jedoch beim Erwärmen. Das bromwasserstoffsaure Salz fällt als gelber Niederschlag. Mit Kaliumbichromat erhält man einen gelben Niederschlag, mit Ferrocyanat einen schmutzig-weissen. Charakteristisch ist das Kupfersalz erhalten mit Kupferacetat. Dasselbe bildet einen gelben krystallinischen Niederschlag.

---

[1]) Dies wird so ausgeführt, dass die Substanz in Alkohol gelöst wird und in der Kälte soviel Wasser zugefügt, bis eine schwache Trübung entsteht. Diese Trübung verschwindet wieder auf Zusatz von einigen Tropfen Alkohol. Wenn man diese Lösung über Nacht stehen lässt, so verdunstet der Alkohol schneller als das Wasser und da die Substanz in Wasser unlöslich ist, so scheidet sie sich in Krystallen aus. Es es dies ein ausgezeichnetes Krystallisationsverfahren.

Das Pikrat:

wurde ebenfalls analog wie bei der Metanitrobase erhalten. Gelber krystallinischer Niederschlag, wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Nadeln.

Schmp. 212°.

Analyse: Stickstoffbestimmung:

0,1118 g Substanz ergaben bei 741,5 mm und 21° C

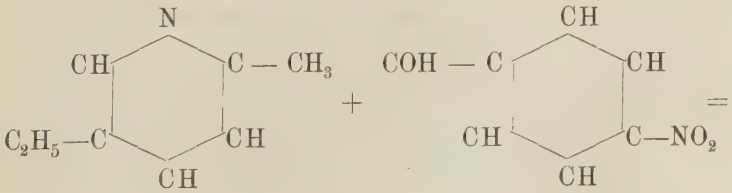
Volume N = 14,6 ccm

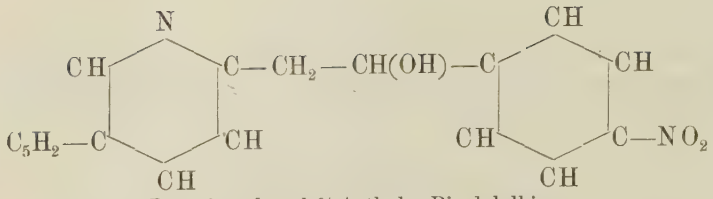
Berechnet:	Gefunden:
$N\%_0 = 14{,}50$	14,59

VIII.

Ueber das Paranitrophenyl-β'-aethyl-α-Picolyl-Alkin.

8 g Aldehydcollidin, 10 g Paranitrobenzaldehyd und 10 g Wasser wurden im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck bemerkbar. Das Reaktionsprodukt ist krystallinisch durch Schmieren sehr braun gefärbt. Es wurde in Salzsäure gelöst, vom ungelösten nicht in Reaktion gegangenen Aldehyd abfiltrirt, mit Aether ausgeschüttelt, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und aus der nun klaren hellgelben, salzsauren Lösung die Base durch Kali abgeschieden. Von dem noch anhaftenden unveränderten Collidin wird die neue Base durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol befreit. Farblose silberglänzende Blättchen. Schmp. 147°. Die Ausbeute beträgt über 70% der Theorie. Diese Base ist im kalten Wässer unlöslich, in heissem nur sehr schwer löslich, in heissem Alkohol leicht löslich, in Aether ziemlich schwer löslich (charakteristisch!) in Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht löslich. Die Bildung dieser Base verläuft nach der Gleichung:





Paranitrophenyl-β′-Aethyl-α-Picolylalkin.

Diese Zusammensetzung wurde auch von der Analyse bestätigt.

Analyse 0,1647 g Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}3987$

$H_2O = 0{,}0910$

0,3047 g Substanz ergaben bei 750,5 mm und 24,5° C.

Volume N = 28,6 ccm

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15}H_{16}O_3N_2$	
Mol.-Gew. = 272	
C% = 66,18	66,02
H% = 5,88	6,13
N% = 10,32	10,49

IX.

Salze des Paranitrophenyl-β′-aethyl-α-Picolyl-Alkins.

$C_{15}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl$ Mol.-Gew. 308,5.

Das, durch Einengen der salzsauren Lösung gewonnene und aus heissem Wasser umkrystallisirte Salz, bildet gelbe Nädelchen vom Schmp. 103°. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und im heissen Wasser.

Analyse: 0,1708 g Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}3633$

$H_2O = 0{,}0896$

0,2044 g Substanz ergaben bei 749 mm und 25° C

Volume N = 16,6 ccm

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
C% = 58,35	58,00
H% = 5,51	5,82
N% = 9,06	9,21

Quecksilberdoppelsalz:

Wurde erhalten durch Zusatz von Mercurichloridlösung zur salzsauren Lösung der Base. Hellgelber Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. Es wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es beginnt bei 116° unter Schwarzfärbung zusammenzufallen und schmilzt ungenau zwischen 175°—180° C.

Analyse:

0,1602 g Substanz ergaben.

$CO_2 = 0{,}1817$

$H_2O = 0{,}0395$

Berechnet für obige Formel	Gefunden
$C\% = 31{,}04$	30,90
$H\% = 2{,}93$	2,73

Platindoppelsalz:

$(C_{15}H_{16}O_3N_2HCl)_2PtCl_4$

Mol.-Gew. = 953,8

Wurde analog wie die bereits beschriebenen Platinate dargestellt und analysenrein erhalten. Hautfarbig. Wie die anderen Platinate sehr schwer löslich. Nicht umkrystallisirt. Schmp. 141° C.

Analyse: Platinbestimmung:
0,1793 g Substanz ergaben:
$Pt = 0{,}0366$ g

Berechnet für: obige Formel	Gefunden:
$Pt\% = 20{,}43$	20,43 (!)

Das Goldsalz fällt ölig und trübe aus. Das bromwasserstoffsaure Salz bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Das Bichromat fällt unrein aus. Das Ferrocyanat bildet einen schmutziggrünen Niederschlag. Mit Kupferacetat erhält man einen grünen krystallinischen Niederschlag. Mit Kupfersulfat keine Fällung. Das Rhodanat und das Bleisalz (mit Bleiacetat erhalten) bilden dunkelgelbe, krystallinische Niederschläge.

Das Pikrat:

$C_{15}H_{16}O_3N_2 . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$

Mol.-Gew. = 501

Es wurde dargestellt durch Zufügen einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure zu einer ätherischen Lösung der Base. Es tritt starke Trübung ein und nach kurzer Zeit setzen sich schöne Nädelchen des Pikrates ab. Leicht löslich in Alkohol, Schmp. 126°. Man kann das Pikrat auch in $^1/_2$ ctm grossen Krystallen (monoklinen Prismen) erhalten, wenn man die Base mit der Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zusammenbringt, dann viel Aether zusetzt und im verschlossenen Gefässe mehrere Tage lang stehen lässt.

Das mit wenig Aether nachgewaschene Pikrat war analysenrein.

Analyse: Stickstoffbestimmung:

0,1344 g Substanz ergaben bei 749 mm und 19° C

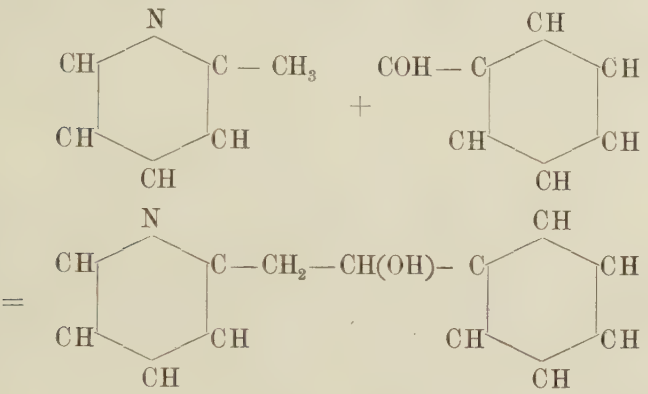
Volume N = 16,6 ccm.

Berechnet für: obige Formel	Gefunden:
N% = 13,97	14,08

Man ersieht aus den zwei vorstehenden Versuchen, dass wie es auch zu erwarten war, das Paranitrobenzaldehyd sich in der Condensationsreaktion mit Aldehydcollidin dem Orthonitrobenzaldehyd analog verhält, da die Ausbeute an Alkin vielmal grösser wie die an Stilbazol war, wenn auch in diesem Falle dieser Unterschied nicht so scharf hervortritt, wie bei dem Metanitrobenzaldehyd im umgekehrten Sinne. Doch kann natürlich dieser einzelne Fall nicht massgebend sein und es bleibt weiteres experimentelles Material aus Versuchen in dieser Richtung abzuwarten, wodurch sich zeigen wird, inwieweit die oben ausgesprochene Regelmässigkeit Geltung hat und für welche Substituenten.

Ein Beitrag zur Kenntnis des Phenyl-α-Picolyl-Alkin.

Diese Base wurde zuerst von Roth[1]) dargestellt durch Aldolcondensation von Benzaldehyd mit α-Picolin nach der Formel:



Phenyl-α-Picolylalkin.

Ich stellte die Base nach dem von Roth angegebenen Verfahren dar, fand jedoch, dass es für Erzielung einer guten Ausbeute besser sei, die Einschmelzröhren bei einer etwas höheren Temperatur zu erhitzen, nämlich auf 150° bis 160° C. Auch wächst die Ausbeute mit der Länge der Erhitzungszeit beträchtlich. Weiter hat sich gezeigt, dass es nach dem Abscheiden der Base aus der salzsauren Lösung mit Kali, nicht einmal nötig ist, die von Roth angegebenen etwas komplicirten Bedingungen einzuhalten um das Alkin, das sich anfänglich als Oel abscheidet, zum Erstarren zu bringen. Es wird einfach in einem Becherglase mit viel kaltem Wasser überschichtet, wobei das unveränderte Picolin sich in Wasser auflöst, das Alkin aber in nicht ganz einer Stunde, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe, vollkommen erstarrt. Mit Wasser ausgewaschen und einmal aus Alkohol umkrystallisirt, hatte es zwar noch eine rötliche Färbung, doch ist diese Verunreinigung unwesentlich und konnten die folgenden Versuche wie es sich erwiesen

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1900 B. **33**, 3476.

hat, mit diesem Präparat ohne weiteres gemacht werden. Später habe ich gefunden, dass die beste Reinigungsmethode dieser Base, die Ueberführung in ihr weinsaures Salz und die Wiederabscheidung aus demselben ist, worauf ich zurückkommen werde. Erwähnen möchte ich noch, dass das salzsaure Salz dieses Alkins durch seine ausserordentlich leichte Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet ist.

I.

Reduktion des Phenyl-α-Picolyl-Alkins.

Baurath[1]) erhielt durch Reduktion das α-Stilbazols nach Ladenburgs bewährter Methode, mit Natrium und absolutem Alkohol, das α-Stilbazolin. Ich glaubte nun durch Reduktion von Roths Base (die ja das dem α-Stilbazol entsprechende Alkin darstellt), das Phenyl-α-Pipecolin-Alkin erhalten zu können.

Die Base wurde nach Ladenburg[2]) reduciert, zum Reduktionsinhalt des Kolbens ungefähr das gleiche Volumen Wasser zugesetzt und der Alkohol abdestillirt. Derselbe ging stark basisch über. Er wurde mit Salzsäure angesäuert und wiederum abdestillirt. Rückständig blieb eine kleine Menge einer schwach rosa gefärbten krystallinischen Gallerte. Sie wurde in heissem Wasser gelöst, und mit Kalilauge eine Base abgeschieden, welche während der Reduktion abgespaltenes Pipecolin zu sein scheint, welche ich aber der gar zu kleinen Menge wegen nicht näher untersuchen konnte. Den im Kolben nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückgebliebenen Rückstand habe ich mit Kali abgesättigt, wobei sich ein schmutzig braunes Oel abschied. Dasselbe wurde in Aether aufgenommen, wobei braune Verunreinigungen zurückblieben, welche von Aether nicht gelöst wurden. Ich filtrirte davon ab und schüttelte

---

[1]) B. **21**, 818.
[2]) A. **247**, 51.

die ätherische Lösung kalt mit Thierkohle, wodurch die anfangs rothgefärbte Lösung hellgelb wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb rückständig ein Oel von eigenthümlichen Geruch und rein gelbrother Farbe. Aus 16 g Phenyl-α-Picolyl-Alkin habe ich 13 g dieses Oeles erhalten. Dasselbe wurde zweimal im Vacuum destillirt, wobei noch braune Schmieren rückständig blieben. Das gewonnene Destillat war von hellgelber Farbe. Eine Probe desselben über Nacht im Vacuumexsiccator auf einem Uhrglase gelassen, erstarrte zum kleinen Teil in schönen, farblosen Krystallen. Ich liess nun die ganze Menge des Oeles eine Woche lang im Vacuumexsiccator stehen, wodurch sich aber auch nur am Boden der Schale einige Krystalle abschieden der Rest aber flüssig blieb. Ich hatte dadurch die Ueberzeugung gewonnen, dass in dem Oele zwei Produkte enthalten seien, ein flüssiges und ein festes. Ich unterwarf nun das ganze zusammen der fraktionirten Destillation (nicht mehr im Vacuum, da ein Versuch mir zeigte, dass es sich nicht zersetzt.) Ich konnte zwei Fraktionen unterscheiden. Die eine circa 270°—290° C., dann stieg das Thermometer plötzlich bis über 310° C. und es ging nur noch eine kleine Menge eines farblosen Oels über, welches in der Vorlage sofort erstarrte. Die erste Fraktion dagegen war weder im Vaccum noch in einer Kältemischung zum Erstarren zu bringen. Es war mir nun klar, dass ich bei der Reduktion zwei verschiedene Basen erhalten habe, und zwar überzeugte mich schon ein flüchtiger Vergleich der Eigenschaften der flüssigen Base mit denen für das α-Stilbazolin von Baurath angegebenen, dass sich diese Base thatsächlich bei der Reduktion gebildet hat, dass sich also die Reduktion nicht nur auf den Pyridinkern, sondern auch auf die Alkingruppe erstreckt hat, von welcher der Sauerstoff wegreduciert wurde. Um die Base mit dem α-Stilbazolin zu identifiziren reinigte ich sie durch weitere Fraktionirung, wobei sich schliesslich ein unter gewöhnlichem Druck bei 277°—280° C constant siedendes Produkt erhielt von ganz

lichtgelber Färbung und schwach öliger Consistenz, welches auch längere Zeit in einer Kältemischung und im Vacuum gelassen nicht erstarrte. Diese Daten stimmen mit den von Baurath für sein α-Stilbazolin angegebenen vollkommen überein. Desto mehr überraschte mich das Ergebnis der Analyse, welche zunächst ganz abweichende Daten zu Tage förderte. Für das α-Stilbazolin ist:

	Berechnet	Baurath fand	
C% =	82,54	82,48	82,39
H% =	10,05	10,19	10,04
N% =	7,41	7,77	—

Meine Analysen:

0,0963 g Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}2734$

$H_2O = 0{,}0839$

0,1177 g Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}3345$

$H_2O = 0{,}1029$

0,1837 g Substanz ergaben bei 744 mm und 16° C Volume N = 12,0 ccm

daraus berechnet sich:

	I.	II.
C% =	77,39	77,48
H% =	9,65	9,68
N% =	7,49	—

Während also der Stickstoff ganz und der Wasserstoff annähernd stimmte, erhielt ich für Kohlenstoff ein um fünf Prozente zu niedriges Resultat. Und da sich aus den erhaltenen Daten überhaupt keine empirische Formel berechnen lässt, so kam ich zum Schlusse, dass das mir vorliegende Produkt doch noch nicht ganz rein sein könne.

Dies zeigte sich auch alsbald bei der Auflösung des Oeles in Salzsäure; es trat nämlich eine starke rosafarbene Färbung ein durch Abscheiden von Oeltröpfchen von roter Farbe. Ich schüttelte mit Aether aus, und zwar wiederholt

so oft, bis der Aether keine rosa Färbung mehr annahm, dampfte dann die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade stark ein, schied mit Kalilauge die Base wieder ab, nahm sie in Aether auf, trocknete mit Kali, destillirte den Aether ab und fraktionirte die Base, worauf ich wieder ein 277°—280° C siedendes Produkt erhielt, welches ganz dieselben Eigenschaften zeigte, wie das nicht gereinigte.

Ich analysirte nun diese Fraktion wieder und erhielt folgende Daten:

0,1328 g Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}3931$

$H_2O = 0{,}1173$

daraus berechnet sich:

$C\% = 80{,}72$

$H\% = 9{,}81$

Diese Analyse ist also der wirklichen Zusammensetzung schon um ein Bedeutendes näher gerückt, doch noch immer im Kohlenstoffgehalte so enorm abweichend, dass ich die Ueberzeugung gewinnen musste, auf diesem Wege die Substanz nicht reinigen zu können. Ich beschloss deshalb die Reinigung durch Ueberführen in ein Salz und Wiederabscheiden der Base zu versuchen. Dies bot nun zunächst Schwierigkeiten, da weder das salzsaure Salz, noch das Quecksilbersalz krystallinisch zu erhalten waren, das Platinsalz aber unrein ausfiel und beim Versuche des Umkrystallisirens aus Alkohol schon in der Kälte sich in ein Oel verwandelte (auch dieses Verhalten entspricht genau dem α-Stilbazolin). Schliesslich gelang es mir jedoch, ein sehr leicht zu reinigendes Salz dieser Base darzustellen, welches Baurath nicht beschrieb, nämlich das

bromwasserstoffsaure Salz:

Dasselbe wird erhalten durch Auflösen der Base in der entsprechenden Menge konzentrirter Bromwasserstoffsäure. Nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung der ganzen Masse nach krystallinisch, was noch beschleunigt werden kann durch

Zusatz von einem Tropfen Wasser. Dieses Salz ist in viel Wasser leicht löslich, ebenso in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroin, in heissem Benzol ziemlich leicht löslich. Nach zweimaligem Umkrystallisiren in heissem Benzol, Absaugen und Waschen mit Aether war das Salz silberweiss von faserig krystallinischer Struktur, Schmp. 173° C. Eine Brombestimmung erwies auch die Reinheit des Produktes:

0,2001 gr. Substanz ergaben:

$AgBr = 0{,}1348$

Berechnet für	Gefunden
$C_{13}H_{19}N \cdot HBr$	
Mol.-Gew. = 270	
Br. % = 28,67	28,63

Nun wurde das Salz in viel Wasser gelöst und mit Kali die Base abgeschieden. Ich erhielt jetzt ein bei 277° bis 278° konstant siedendes, ganz farbloses Produkt, dessen Analyse die vollständige Reinheit und Identität mit dem α-Stilbazolin ergab.

Analyse: 0,0820 gr. Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}2480$

$H_2O = 0{,}0076$

0,3027 g Substanz ergaben bei 755 mm und 16,5° C

Volume N = 19,6 ccm

Berechnet für	Gefunden
$C_{13}H_{19}N$	
Mol.-Gew. = 189	
C % = 82,54	82,40
H % = 10,05	10,23
N % = 7,41	7,52

Nun ging ich an die Untersuchung der festen Base. Sie liess sich aus Benzol gut umkrystallisiren und hatte den Schmp. 87° C. Ich meinte Anfangs sie wäre das gewünschte Phenyl-α-Pipecolyl-Alkin. Die Analyse belehrte mich aber gleich eines anderen:

0,2070 gr. Substanz ergaben:

$$CO_2 = 0{,}6580$$
$$H_2O = 0{,}1123$$

daraus berechnet sich:

$$C\,\% = 85{,}93$$
$$H\,\% = 5{,}94$$

Diese Daten stimmen aber vollkommen überein mit der Zusammensetzung des von Baurath dargestellten α-Stilbazols: $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C_5H_4N$.

Für diese Verbindung ist berechnet:

$$C\,\% = 86{,}18$$
$$H\,\% = 6{,}07$$

Infolge dieses Resultates habe ich die Eigenschaften der erhaltenen Base, mit denen für das α-Stilbazol von Baurath angegebenen verglichen und vollkommene Identität mit demselben konstatieren können. Die Bildung dieses Produktes bei der Reduktion weist darauf hin, dass aus dem Alkin zunächst Wasser abgespalten wurde, (vielleicht durch Einwirkung des absoluten Alkohols in der Siedehitze) und dann erst das als Zwischenprodukt entstandene-α-Stilbazol, zu α-Stilbazolin sich reduzirte.

II.

Nitrierung des Phenyl-α-Pikolyl-Alkins.

Baurath giebt in seiner Abhandlung an[1]), dass es ihm nicht gelungen sei, eine Nitroverbindung des-α-Stilbazols zu erhalten. Es war desshalb interessant zu erfahren, wie sich das Alkin bei der Nitrierung verhält.

Die trockene Base wurde unter Eiswasserkühlung mit Salpetersäure bis zur Lösung versetzt. Nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser fällt dann sofort die Nitroverbindung

[1]) Inang.-Diss. pag. 24.

gelb krystallinisch aus. Es ist wie die Analyse ergeben hat, ein Mononitroprodukt. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmp. 137° C.

Analyse: Aus Alkohol umkrystallisirte Substanz.

0,1207 g Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}2822$

$H_2O = 0{,}0546$

0,0927 g Substanz ergaben bei 741,6 mm und 16° C, Volume N = 9,7 ccm.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{12}O_3N_2$	
Mol.-Gew. = 244	
C% = 63,97	63,78
H% = 4,91	5,02
N% = 11,47	12,06

Sowohl der Schmelzpunkt wie auch alle Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse dieser Nitrobase, haben sich durch Vergleich mit dem von Roth[1]) dargestellten Orthonitrophenyl-α-Picolyl-Alkin identisch erwiesen, wonach kein Zweifel bestehen kann, dass diese Verbindung entstanden ist. Während also das α-Stilbazol sich gar nicht nitrieren lässt, entsteht dagegen beim entsprechenden Alkin die Mononitroverbindung in quantitativer Ausbeute. Die Gültigkeit der erwähnten Regelmässigkeit des Einflusses der Nitrogruppe als Substituent angenommen, wäre dieses Verhalten leicht verständlich. Denn die ganze an dem Benzolkerne sich befindende Seitenkette, welche die Pyridinbase enthält, hat doch stark positiven Charakter, die Nitrogruppe müsste also bei der direkten Nitrierung zu dieser Seitenkette in Ortho- oder Para-Stellung eintreten. Da aber ein ortho- oder parasubstituirtes Aldehyd zur Bildung eines Stilbazols keine

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1900. B. **33**, 3475.

Neigung besitzt, so verhält sich auch umgekehrt das bereits gebildete Stilbazol, ablehnend gegenüber der Aufnahme einer Nitrogruppe, da dieselbe normalerweise in Ortho- oder Parastellung eintreten müsste, und so bildet sich also überhaupt keine Nitroverbindung. Aus denselben Gründen würden die Alkine der Nitrierung leicht zugänglich sein, wie es auch der Versuch erwiesen hat. Doch müssten natürlich um diese Anschauung zu festigen noch mehrere derartige Fälle beobachtet werden.

III.

Versuch der Spaltung des Phenyl-α-Picolyl-Alkins in die optisch aktiven Komponenten.

Da diese Base ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, nämlich das der Alkingruppe — CH(OH), so habe ich versucht sie in die optisch aktiven Komponenten zu spalten.

Eine auf ein Molekül der Base berechnete Menge von d-Weinsäure wurde in Wasser gelöst, und zu dieser Lösung die Base auf einmal zugefügt. 0,65 g Base entspricht 0,49 g Weinsäure. Die Auflösung wurde durch Erwärmen unterstützt, doch ist es wie ich später sah, nicht einmal nötig. Aus der weinsauren Lösung schied sich alsbald das

weinsaure Salz:

in ausserordentlich feinen Nädelchen ab, welche bei langsamer Krystallisation zu schönen, kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war das Salz analysenrein. Wie ich bereits erwähnte, ist dieses Salz vorzüglich geeignet zur Reinigung des Phenyl-α-Picolyl-Alkins. Indem ich nämlich versuchsweise ein sehr unreines, rotbraun gefärbtes Präparat, in der beschriebenen Weise in das weinsaure Salz überführte, blieben alle Verunreinigungen in der Mutterlauge, und aus dem abgesaugten, und einmal umkrystallisirten Salze konnte die Base vollkommen rein und schneeweiss abgeschieden werden.

Nach den zusammengebrachten Gewichtsteilen, war die Bildung eines sauren, weinsauren Salzes zu erwarten. Die Analyse bestätigte auch diese Vermutung. Die zur Analyse genommene Substanzprobe wurde im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und hat dann 2 Mol. Krystallwasser.

Analyse: 0,1694 g Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}3367$

$H_2O = 0{,}1014$

0,2223 g Substanz ergaben bei 760 mm und 16,3°C,

Volume N = 6,4 ccm.

für das saure weinsaure Phenyl-α-Picolyl-Alkin:

$C_{17}H_{19}O_7N + 2H_2O$ Mol.-Gew. 385 ist demnach

	Berechnet	Gefunden
C% =	54,40	54,19
O% =	6,13	6,61
N% =	3,63	3,40

Die Krystallwasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da auch bei 150° noch immer keine Gewichtskonstanz zu erzielen war:

Ich versuchte auch das neutrale weinsaure Salz der Base darzustellen, indem ich zu einer heissen wässrigen Lösung von Weinsäure soviel von der Base zufügte, als sich überhaupt noch beim Aufkochen löste. Doch überzeugte ich mich alsbald, dass sich nur das saure Salz bildet, indem sowohl der äussere Habitus des aus krystallisirenden Salzes wie auch sein Schmelzpunkt identisch waren mit dem früher erhaltenen und es auch in wässeriger Lösung saure Reaktion zeigte.

Das beschriebene Salz ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich. Hellgelb gefärbt.

Die aus dem Salze abgeschiedene Base zeigte jedoch keine Spur von Drehvermögen. Es scheint hier ein Fall von „Partieller Racemie“ vorzuliegen, wie sie von Ladenburg[1])

[1]) B. **32**,50. Doctor, Inaug.-Diss. Breslau 1899.

charakterisirt und nachgewiesen wurde. In dieser Meinung bestärkt mich, was ich noch zum Schluss erwähnen will, dass ich bei Versuchen aus anderen Alkinen, nämlich aus dem von mir dargestellten Paranitrophenyl-β'-aethyl-α-Picolyl-Alkin und dem von Herrn Castner dargestellten analogen Orthonitroalkin, die weinsauren Salze nicht erhalten konnte. Es krystallisirte nichts aus, nnd auch nach starkem Einengen hinterblieb blos ein dicker Syrup, der auch im Vacuum nicht fest wurde. —

Lebenslauf.

Ich, Herman Bach, Sohn des Gutsbesitzers Dawid Bach (gest.) und Helena geb. Parnass wurde den 22. März 1875 in Lemberg (Galizien) geboren. Die Mittelschulstudien absolvierte ich teils privatim, teils im K. K. Obergymnasium in Tarnopol, wo ich im Juni 1893 die Maturitätsprüfung bestand. Im Wintersemester 1893/1894 studierte ich Chemie an der K. K. Technischen Hochschule in Lemberg, vom Sommersemester 1894 bis zum Wintersemester 1897 dasselbe Fach an der K. K. Universität in Lemberg und vom Sommersemester desselben Jahres bis zum Sommersemester 1899 an der kgl. Bayr. Universität in Würzburg. Daselbst bestand ich im Juli 1899 das Verbandsexamen für Chemiker. Hierauf unterbrach ich mein Studium, um vom 1. Okt. 1899 bis zum 1. Okt. 1900 das Einjährig Freiwilligen Präsenzdienstjahr in Prag zu absolviren. Infolge der mit Auszeichnung bestandenen Offiziersprüfung wurde ich aussertourlich zum K. u. K. Lieutenant i. d. Res. ernannt. Im Winter- und Sommersemester 1900/1901 setzte ich meine Studien an der kgl. Universität in Breslau fort und bestand daselbst am 19. Juli 1901 das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Institute folgender Herren Professoren und Docenten.

Dzieduszycki, Dunikowski, Dzieslewski, Dziwinski, Ebbinghaus, Hantsch, Heydweiller, Hintze, Lachowicz, Ladenburg, Medicus, O. E. Meyer, Milch, Niementowski, Olearski, Radziszewski, Röntgen, Scholtz, Skorski, Tafel, Iwardowski, W. Wislicenus, Zakrzewski.

Ihnen Allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

I.

Es mangelt bis jetzt an einer bequemen Methode zur Quecksilberbestimmung in schwer löslichen, organischen Quecksilbersalzen.

II.

Die Constitution des Morphins, als eines Phenanthrenderivates, ist durch die Arbeiten von Knorr und Vongerichten sehr wahrscheinlich gemacht.

III.

Der sogenannte Diallag ist keine selbständige Varietät des Augit, geschweige ein selbständiges Mineral, sondern nur ein Umwandlungsprodukt verschiedener Augite.